

13.12.2004

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 9月 8日  
Date of Application:

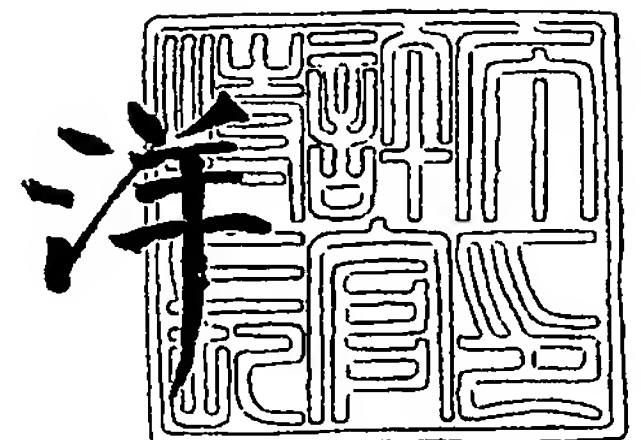
出願番号 特願2004-260963  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2004-260963]

出願人 日立化成工業株式会社  
Applicant(s):

2005年 1月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2005-3004126

【書類名】 特許願  
【整理番号】 H15-006671  
【提出日】 平成16年 9月 8日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01L 23/00  
C08G 59/00  
C08L 63/00

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社 総合研究所内  
【氏名】 天童 一良

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社 総合研究所内  
【氏名】 片寄 光雄

【特許出願人】  
【識別番号】 000004455  
【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社  
【代表者】 長瀬 寧次  
【電話番号】 03-5381-2403  
【連絡先】 知的財産室

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003-413229  
【出願日】 平成15年12月11日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 010043  
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

ピッチを含有する封止用エポキシ樹脂成形材料。

## 【請求項 2】

ピッチがメソフェーズピッチから分離したメソフェーズ小球体である請求項 1 記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

## 【請求項 3】

ピッチの電気比抵抗が  $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  以上である請求項 1 または 2 各項記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

## 【請求項 4】

ピッチの炭素含有率が 88～96 重量%である請求項 1～3 各項記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

## 【請求項 5】

着色剤として更にフタロシアニン系染料、フタロシアニン系顔料、アニリンブラック、ペリレンブラック、黒色酸化鉄、黒色酸化チタンから選ばれる 1 種以上を含有する請求項 1～4 各項記載の封止用エポキシ樹脂。

## 【請求項 6】

ピッチを含まない着色剤及びピッチの合計量がエポキシ樹脂に対して 2～15 重量%である請求項 1～5 各項記載の封止用エポキシ樹脂成形材料

## 【請求項 7】

ピッチがピッチを含まない着色剤及びピッチの合計に対して 30 重量%以上である請求項 1～6 各項記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

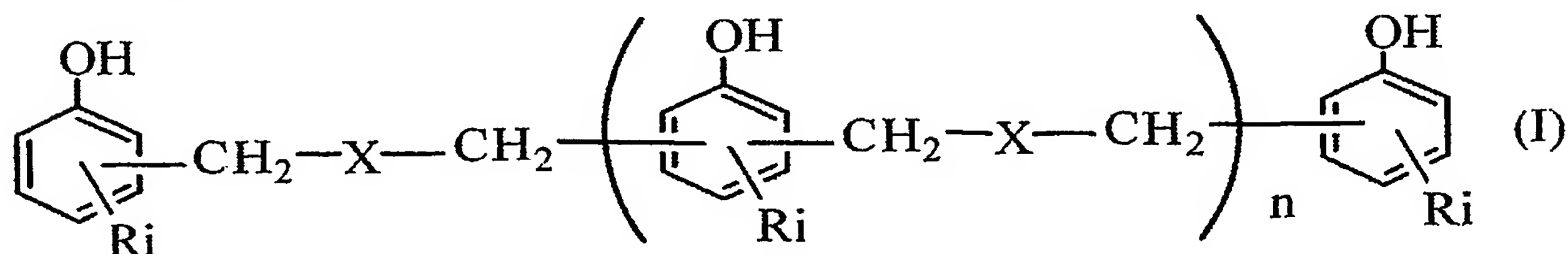
## 【請求項 8】

エポキシ樹脂がビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、チオジフェノール型エポキシ樹脂、フェノール・アラルキル型エポキシ樹脂、ナフトール・アラルキル型エポキシ樹脂から選ばれる 1 種以上を含有する請求項 1～7 各項記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

## 【請求項 9】

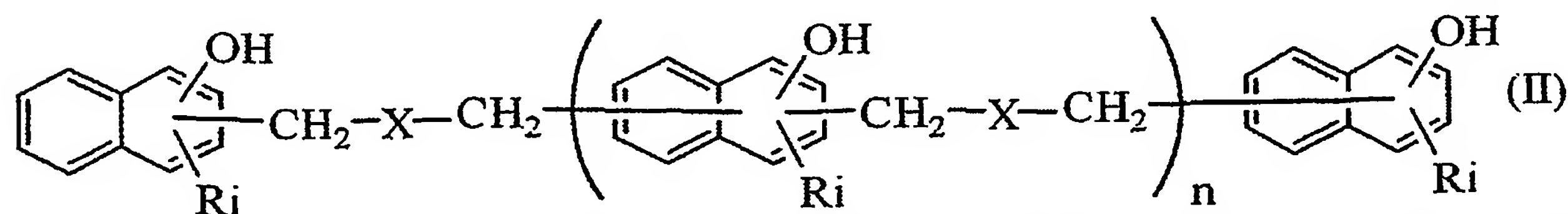
更に、下記一般式 (I) 又は (II) で示されるフェノール・アラルキル樹脂及びナフトール・アラルキル樹脂から選ばれる 1 種以上の硬化剤を含有する請求項 1～8 記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

## 【化 1】



(ここで、R は水素原子、炭素数 1～12 の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、すべてが同一でも異なってもよい。i は 0 又は 1～3 の整数を示し、X は芳香環を含む基を示し、n は 0 又は 1～10 の整数を示す。)

## 【化 2】



(ここで、R は水素原子、炭素数 1～12 の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、すべてが同一でも異なってもよい。i は 0 又は 1～3 の整数を示し、X は芳香環を含む基を示し、n は 0 又は 1～10 の整数を示す。)

【請求項 1 0】

請求項 1 ～ 9 各項記載の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止された素子を備えた電子部品装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 封止用エポキシ樹脂成形材料及び電子部品装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子部品装置の封止用材料として好適な流動性、硬化性及び着色性に優れ、特にパッド間やワイヤー間距離が狭い半導体装置等の電子部品装置においても、導電性物質によるショート不良が発生しない封止用エポキシ樹脂成形材料、及びこの封止用エポキシ樹脂成形材料で封止した素子を備えた電子部品装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、トランジスタ、IC等の電子部品装置の素子封止の分野では生産性、コスト等の面から樹脂封止が主流となり、エポキシ樹脂成形材料が広く用いられている。この理由としては、エポキシ樹脂が電気特性、耐湿性、耐熱性、機械特性、インサート品との接着性などの諸特性にバランスがとれているためである。

【0003】

近年、電子部品装置のプリント配線板への高密度実装化に伴い、電子部品装置の形態は従来のピン挿入型のパッケージから、表面実装型のパッケージが主流になっている。表面実装型のIC、LSIなどは、実装密度を高くし実装高さを低くするために、薄型、小型のパッケージになっており、素子のパッケージに対する占有体積が大きくなり、パッケージの肉厚は非常に薄くなってきた。

【0004】

また、さらなる小型軽量化に対応すべく、パッケージの形態もQFP (Quad Flat Package)、SOP (Small Outline Package)といったものから、より多ピン化に対応しやすく、かつより高密度実装が可能なCSP (Chip Size Package)を含めたBGA (Ball Grid Array)等のエリア実装パッケージへ移行しつつある。これらのパッケージは近年、高速化、多機能化を実現するために、フェースダウン型、積層 (スタックド) 型、フリップチップ型、ウェハーレベル型等、新しい構造のものが開発されているが、それらの多くが素子搭載面側の片面のみをエポキシ樹脂成形材料等の封止材料で封止した後、裏面にはんだボールを形成して回路基板との接合を行う片面封止型パッケージの形態を有している。

【0005】

このようなパッケージの小型化、多ピン化にともなってインナーリード間やパッド間、ワイヤー間等のピッチ間距離が加速的に狭くなってきている。そのため、従来から使用されているカーボンブラックは、それ自体が導電性であるため、その凝集物がインナーリード間やパッド間及びワイヤー間に入り込み電気特性不良を引き起こす問題が生じてきた。このため、カーボンブラックの代わりに有機染料、有機顔料及び無機顔料を用いる方法 (例えば、特許文献1～4参照。) が検討されているが、着色性の低下、硬化性の低下及び高コスト化等の問題があり満足のいくレベルには達していない。

【0006】

【特許文献1】 特開昭60-119760号公報

【特許文献2】 特開昭63-179921号公報

【特許文献3】 特開平11-60904号公報

【特許文献4】 特開2003-160713号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明はかかる状況に鑑みなされたもので、流動性や硬化性等の成形性及び着色性が良好で、パッド間やワイヤー間距離が狭いパッケージに用いた場合でも導電性物質によるショート不良が発生しない封止用エポキシ樹脂成形材料、及びこれにより封止した素子を備えた電子部品装置を提供しようとするものである。



## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ピッチを含有する封止用エポキシ樹脂成形材料により上記の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

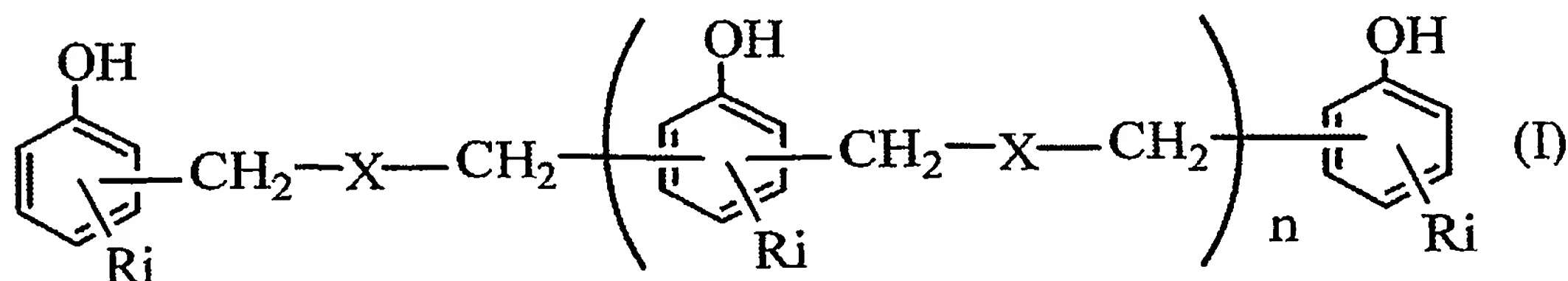
## 【0009】

すなわち、本発明は以下に関する。

- <1>ピッチを含有する封止用エポキシ樹脂成形材料。
- <2>ピッチがメソフェーズピッチから分離したメソフェーズ小球体である<1>記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- <3>ピッチの電気比抵抗が $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である<1>または<2>記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- <4>ピッチの炭素含有率が88～96重量%である<1>～<3>記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- <5>着色剤として更にフタロシアニン系染料、フタロシアニン系顔料、アニリンブラック、ペリレンブラック、黒色酸化鉄、黒色酸化チタンから選ばれる1種以上を含有する<1>～<4>記載の封止用エポキシ樹脂成形材料
- <6>ピッチを含まない着色剤及びピッチの合計がエポキシ樹脂に対して2～15重量%である<1>～<5>記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- <7>ピッチがピッチを含まない着色剤及びピッチの合計に対して30重量%以上である<1>～<6>記載の封止用エポキシ樹脂。
- <8>エポキシ樹脂がビスフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、チオジフェノール型エポキシ樹脂、フェノール・アラルキル型エポキシ樹脂、ナフトール・アラルキル型エポキシ樹脂から選ばれる1種以上を含有する<1>～<7>記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。
- <9>更に、下記一般式(I)又は(II)で示されるフェノール・アラルキル樹脂及びナフトール・アラルキル樹脂から選ばれる1種以上の硬化剤を含有する<1>～<8>記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

## 【0010】

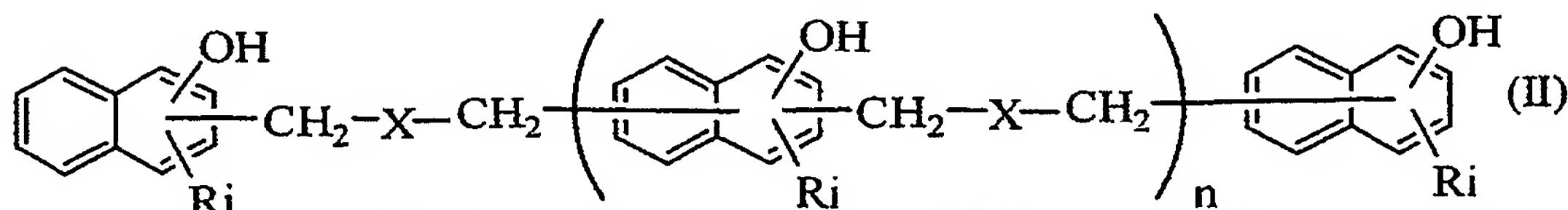
## 【化1】



(ここで、Rは水素原子、炭素数1～12の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、すべてが同一でも異なってもよい。iは0又は1～3の整数を示し、Xは芳香環を含む基を示し、nは0又は1～10の整数を示す。)

## 【0011】

## 【化2】



(ここで、Rは水素原子、炭素数1～12の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、すべてが同一でも異なってもよい。iは0又は1～3の整数を示し、Xは芳香環を含む基を示し、nは0又は1～10の整数を示す。)

<10><1>～<9>記載の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止された素子を備えた電子部品装置。

**【発明の効果】****【0012】**

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料は、実施例に示したように成形性が良好で、難燃性、信頼性、電気特性に優れる電子部品装置が得られるので、その工業的価値は大である。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0013】**

本発明において用いられるピッチはコールタールやアスファルトをはじめとする石油工業における高沸点の副産物等を360℃以上の温度で乾留した時の残留物の総称である。化学組成的には芳香族構造を主たる構造要素とする化合物からなる溶融性のある混合物で、常温で固体状態を示すものである。ピッチの種類としては原料の種類により石炭系ピッチ、石油系ピッチ、ナフタレンピッチ、アセチレンピッチ等があり、さらにそれらの処理温度及び処理時間の程度によって光学的等方性ピッチ、メソフェーズ（中間相）ピッチ、液晶状ピッチに分類される。また、メソフェーズピッチ中には小球状の炭素質が形成されており、この小球体はメソフェーズピッチをキノリン等に溶解した際の不溶分として分離することができ、この分離された小球体がメソフェーズ小球体である。

**【0014】**

ピッチは、上記したいずれのピッチを用いてもよいが、封止用エポキシ樹脂成形材料中の分散性及び着色性の観点から、粉碎して微粒子化したピッチが好ましく、メソフェーズ小球体がより好ましく、石炭系メソフェーズピッチから分離したメソフェーズ小球体がさらに好ましい。このようなメソフェーズ小球体は、市販品として大阪ガスケミカル株式会社製商品名MCMBグリーン品が挙げられる。

**【0015】**

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止された素子を備える電子部品装置におけるショート不良の発生を防止する観点から、ピッチの電気比抵抗は $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上が好ましく、 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上がより好ましく、 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上がさらに好ましい。電気比抵抗はJISK1469「アセチレンブラックの電気抵抗率測定法」に従って求めることができる。さらに、ピッチの炭素含有率は88重量%～96重量%であることが好ましく、90重量%～94重量%がより好ましい。炭素含有率が88重量%より低いと着色性が低下する傾向にあり、96重量%より多いと電気比抵抗が小さくなる傾向がある。

**【0016】**

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、本発明の効果が達成される範囲内であれば、更に着色剤を併用することが好ましい。併用できる着色剤としてはアゾ系、アントラキノン系、フタロシアニン系等の染料、アジン系、アゾ系、アントラキノン系、ジイミニウム系、ジイミニウム系、フタロシアニン系、金属塩系有機顔料、Al、Mg、Fe、Ti等の金属酸化物系無機顔料、Cu、Cr、Mn等の複合金属酸化物系顔料、カーボンブラック等が挙げられる。これらの中で、着色性の観点からはフタロシアニン系染料又は顔料、アニリンブラック、ペリレンブラック、黒色酸化鉄、黒色酸化チタンが好ましく、レーザーマーク性の観点から黒色酸化チタンがより好ましい。酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )は通常、隠ぺい性に優れる白色顔料として知られるが、これを高温中で還元し酸化チタン中の酸素を一部取り除くことで黒色酸化チタンとすることができる。このような黒色酸化チタンとしては市販品として株式会社ジェムコ製商品名チタンブラックが挙げられる。

**【0017】**

ピッチ及びピッチを含まない着色剤の配合量は、封止用エポキシ樹脂成形材料を黒色に着色できれば特に制限は無いが、エポキシ樹脂に対して2重量%～15重量%が好ましく、3重量%～10重量%がより好ましい。また、ピッチの添加量は、本発明の効果が得られれば特に制限はないが、着色性とショート不良の観点からピッチ及びピッチを含まない着色剤中に30重量%以上含有することが好ましく、45重量%以上含有することがより好ましく、60重量%以上含有することがさらに好ましい。

## 【0018】

本発明において用いられるエポキシ樹脂は、1分子中にエポキシ基を2個以上含有するもので特に制限ないが、たとえばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン骨格を有するエポキシ樹脂をはじめとするフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のフェノール類及び／又は $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したもの、アルキル置換、芳香環置換又は非置換のビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビフェノール、チオジフェノール等のジグリシジルエーテル、スチルベン型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、フタル酸、ダイマー酸等の多塩基酸とエピクロロヒドリンの反応により得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸等のポリアミンとエピクロロヒドリンの反応により得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンとフェノール類の共縮合樹脂のエポキシ化物、ナフタレン環を有するエポキシ樹脂、フェノール類及び／又はナフトール類とジメトキシパラキシレン又はビス(メトキシメチル)ビフェニルから合成されるフェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂のエポキシ化物、トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂、テルペン変性エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、硫黄原子含有エポキシ樹脂などが挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。

## 【0019】

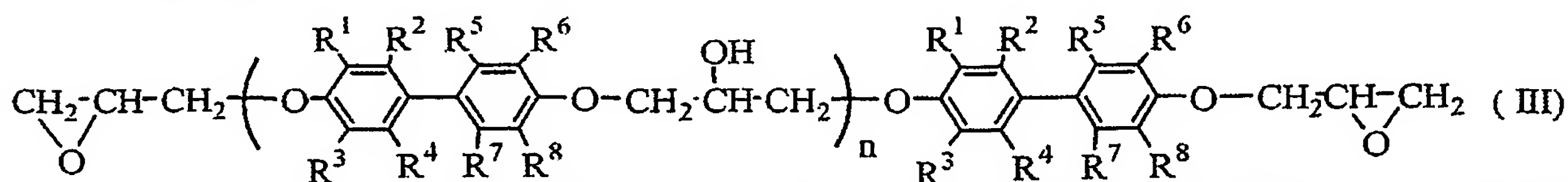
なかでも、流動性と硬化性の両立の観点からはアルキル置換、芳香環置換又は非置換のビフェノールのジグリシジルエーテルであるビフェニル型エポキシ樹脂を含有していることが好ましく、流動性と難燃性の両立の観点からはアルキル置換、芳香環置換又は非置換のビスフェノールFのジグリシジルエーテルであるビスフェノールF型エポキシ樹脂を含有していることが好ましく、流動性とリフロー性の両立の観点からはアルキル置換、芳香環置換又は非置換のチオジフェノールのジグリシジルエーテルであるチオジフェノール型エポキシ樹脂を含有していることが好ましく、硬化性と難燃性の両立の観点からはアルキル置換、芳香環置換又は非置換のフェノールとビス(メトキシメチル)ビフェニルから合成されるフェノール・アラルキル樹脂のエポキシ化物を含有していることが好ましく、保存安定性と難燃性の両立の観点からはアルキル置換、芳香環置換又は非置換のナフトール類とジメトキシパラキシレンから合成されるナフトール・アラルキル樹脂のエポキシ化物を含有していることが好ましい。

## 【0020】

ビフェニル型エポキシ樹脂としては、たとえば下記一般式(III)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

## 【0021】

## 【化3】



(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$  は水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 $n$ は0又は1～3の整数を示す。)

## 【0022】

上記一般式(III)で示されるビフェニル型エポキシ樹脂は、ビフェノール化合物にエピクロロヒドリンを公知の方法で反応させることによって得られる。一般式(III)中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ としては、たとえば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチ



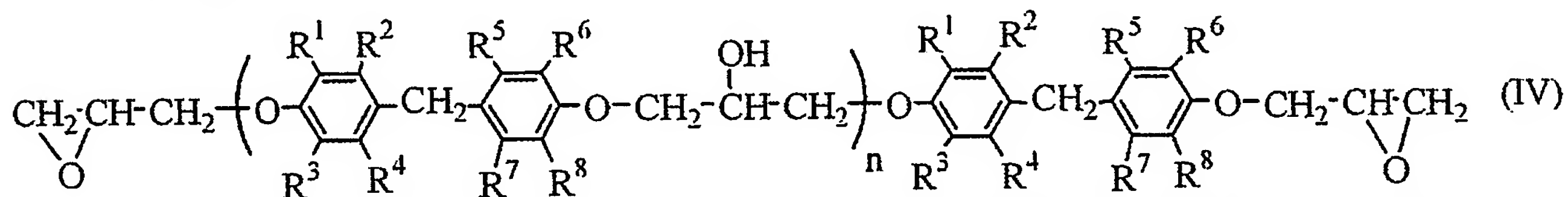
ル基、イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1~10のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基等の炭素数1~10のアルケニル基などが挙げられ、なかでも水素原子又はメチル基が好ましい。このようなエポキシ樹脂としては、たとえば、4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)ビフェニル又は4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂、エピクロルヒドリンと4, 4'-ビフェノール又は4, 4'-(3, 3', 5, 5'-テトラメチル)ビフェノールとを反応させて得られるエポキシ樹脂等が挙げられる。なかでも4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂が好ましい。そのようなエポキシ樹脂としては市販品としてジャパンエポキシレジン株式会社製商品名YX-4000として入手可能である。上記ビフェニル型エポキシ樹脂の配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量に対して20重量%以上とすることが好ましく、30重量%以上がより好ましく、50重量%以上がさらに好ましい。

## 【0023】

ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、たとえば下記一般式(IV)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

## 【0024】

## 【化4】



(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$  は水素原子及び炭素数1~10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 $n$ は0又は1~3の整数を示す。)

## 【0025】

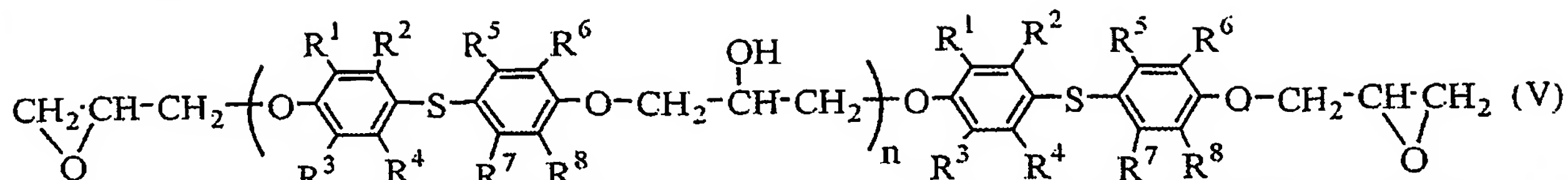
上記一般式(IV)で示されるビスフェノールF型エポキシ樹脂は、ビスフェノールF化合物にエピクロルヒドリンを公知の方法で反応させることによって得られる。一般式(IV)中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ としては、たとえば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1~10のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基等の炭素数1~10のアルケニル基などが挙げられ、なかでも水素原子又はメチル基が好ましい。このようなエポキシ樹脂としては、たとえば、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジメチルフェノール)のジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂、4, 4'-メチレンビス(2, 3, 6-トリメチルフェノール)のジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂、4, 4'-メチレンビスフェノールのジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂等が挙げられ、なかでも4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジメチルフェノール)のジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂が好ましい。そのようなエポキシ樹脂としては市販品として新日鐵化学株式会社製商品名YSLV-80XYとして入手可能である。上記ビスフェノールF型エポキシ樹脂の配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量に対して20重量%以上とすることが好ましく、30重量%以上がより好ましく、50重量%以上がさらに好ましい。

## 【0026】

チオジフェノール型エポキシ樹脂、たとえば下記一般式(V)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

## 【0027】

## 【化5】



(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$  は水素原子及び炭素数 1 ～ 10 の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なってもよい。 $n$  は 0 又は 1 ～ 3 の整数を示す。)

## 【0028】

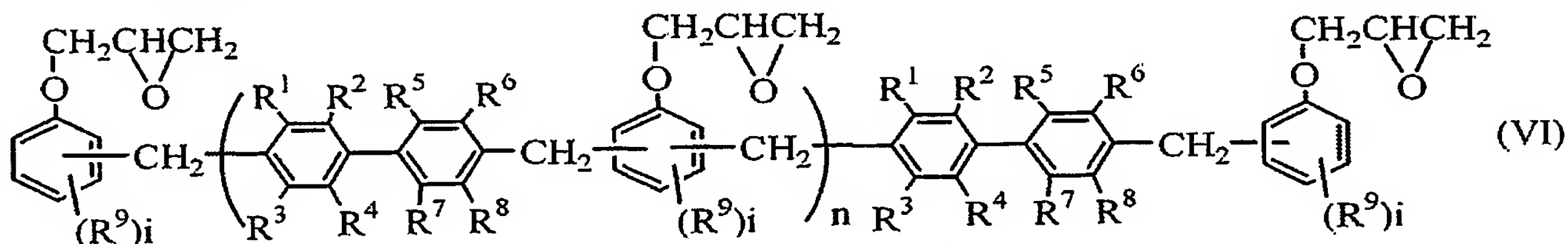
上記一般式 (V) で示されるチオジフェノール型エポキシ樹脂は、チオジフェノール化合物にエピクロロヒドリンを公知の方法で反応させることによって得られる。一般式 (V) 中の  $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$  としては、たとえば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基等の炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基等の炭素数 1 ～ 10 のアルケニル基などが挙げられ、なかでも水素原子、メチル基又は  $t$ -ブチル基が好ましい。このようなエポキシ樹脂としては、たとえば、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィドのジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂、2, 2', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィドのジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジ- $t$ -ブチルジフェニルスルフィドのジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂等が挙げられ、なかでも 2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジ- $t$ -ブチルジフェニルスルフィドのジグリシジルエーテルを主成分とするエポキシ樹脂を主成分とするエポキシ樹脂が好ましい。そのようなエポキシ樹脂としては市販品として新日鐵化学株式会社製商品名 YSLV-120TE として入手可能である。上記チオジフェノール型エポキシ樹脂の配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量に対して 20 重量%以上とすることが好ましく、30 重量%以上がより好ましく、50 重量%以上がさらに好ましい。

## 【0029】

フェノール・アラルキル樹脂のエポキシ化物としては、たとえば下記一般式 (VI) で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

## 【0030】

## 【化6】



(ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^9$  は水素原子、炭素数 1 ～ 12 の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、すべてが同一でも異なってもよい。 $i$  は 0 又は 1 ～ 3 の整数を示し、 $n$  は 0 又は 1 ～ 10 の整数を示す。)

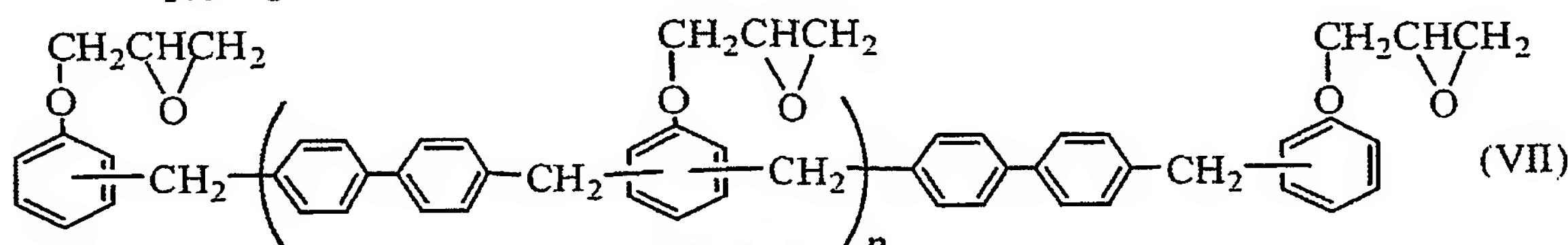
## 【0031】

上記一般式 (VI) で示されるフェノール・アラルキル樹脂のエポキシ化物は、アルキル置換、芳香環置換又は非置換のフェノールとビス(メトキシメチル)ビフェニルから合成されるフェノール・アラルキル樹脂にエピクロロヒドリンを公知の方法で反応させることによって得られる。一般式 (VI) 中の  $\text{R}^1 \sim \text{R}^9$  としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環状アルキル基、ベンジル基、フェネチル基等のアリール基置換アルキル基、メトキシ基置換アルキル基、エトキシ基置換アルキル基、ブトキシ基置換アルキル基等のアルコキシ基置換アルキル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基置

換アルキル基、水酸基置換アルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等の無置換アリール基、トリル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基、ジメチルナフチル基等のアルキル基置換アリール基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、*t*-ブトキシフェニル基、メトキシナフチル基等のアルコキシ基置換アリール基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基置換アリール基、水酸基置換アリール基などが挙げられ、なかでも水素原子又はメチル基が好ましく、たとえば下記一般式(VII)で示されるフェノール・アラルキル樹脂のエポキシ化物が挙げられる。 $n$ は0又は1~10の整数を示し、平均で6以下がより好ましい。そのようなエポキシ樹脂としては、市販品として日本化薬株式会社製商品名NC-3000S及びCER-3000L(一般式(VII)のフェノール・アラルキル樹脂と4,4'-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)ビフェニルの混合物(混合重量比8/2))として入手可能である。上記フェノール・アラルキル樹脂のエポキシ化物の配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量に対して20重量%以上とすることが好ましく、30重量%以上がより好ましく、50重量%以上がさらに好ましい。

【0032】

【化7】



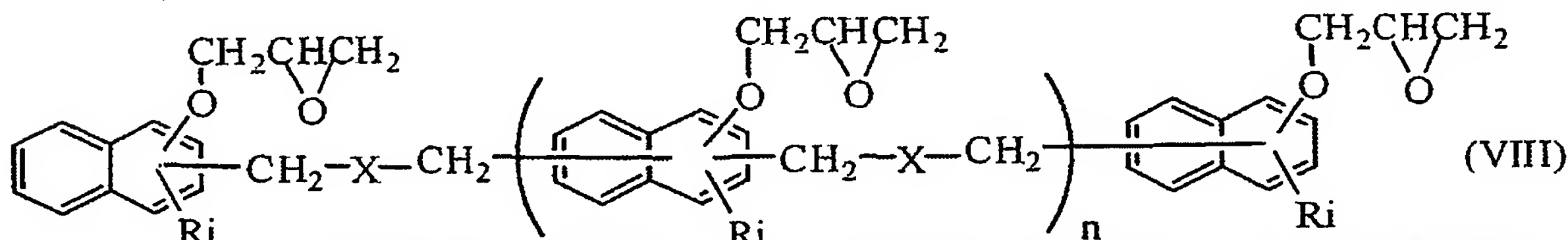
(ここで、 $n$ は0又は1~10の整数を示す。)

【0033】

ナフトール・アラルキル樹脂のエポキシ化物としては、たとえば下記一般式(VIII)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

【0034】

【化8】



(ここで、 $R$ は水素原子、炭素数1~12の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選られ、すべてが同一でも異なってもよい。 $i$ は0又は1~3の整数を示し、 $X$ は芳香環を含む二価の有機基を示し、 $n$ は0又は1~10の整数を示す。)

【0035】

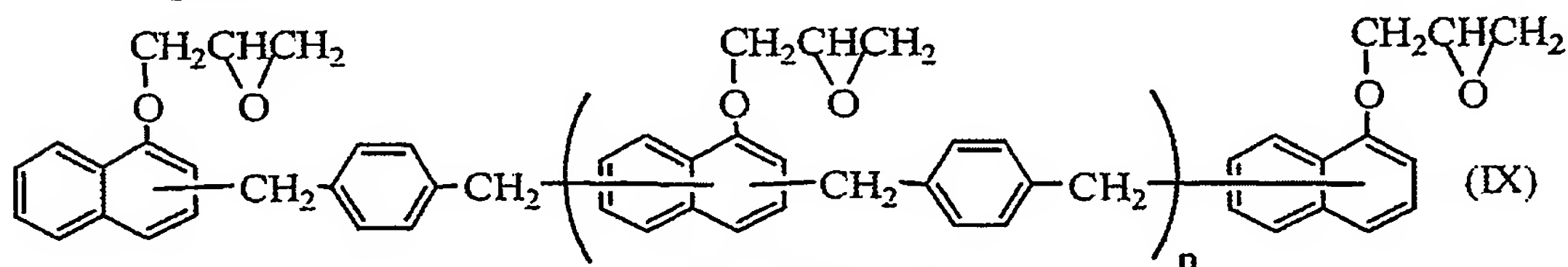
上記一般式(VIII)で示されるナフトール・アラルキル樹脂のエポキシ化物は、アルキル置換、芳香環置換又は非置換のナフトールとジメトキシパラキシレン又はビス(メトキシメチル)から合成されるナフトール・アラルキル樹脂にエピクロルヒドリンを公知の方法で反応させることによって得られる。一般式(VIII)中の $R$ としてはたとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環状アルキル基、ベンジル基、フェネチル基等のアリール基置換アルキル基、メトキシ基置換アルキル基、エトキシ基置換アルキル基、ブトキシ基置換アルキル基等のアルコキシ基置換アルキル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基置換アルキル基、水酸基置換アルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等の無置換アリール基、トリル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基、ジメチルナフチル基等のアルキル基置換アリール基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、*t*-ブトキシフェ



ニル基、メトキシナフチル基等のアルコキシ基置換アリール基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基置換アリール基、水酸基置換アリール基などが挙げられ、なかでも水素原子又はメチル基が好ましく、たとえば下記一般式 (IX) 又は (X) で示されるナフトール・アラルキル樹脂のエポキシ化物が挙げられる。 $n$  は 0 又は 1 ~ 10 の整数を示し、平均で 6 以下がより好ましい。下記一般式 (IX) で示されるエポキシ樹脂としては市販品として新日鐵化学株式会社製商品名 ESN-375 が挙げられ、下記一般式 (X) で示されるエポキシ樹脂としては市販品として新日鐵化学株式会社製商品名 ESN-175 が挙げられる。上記ナフトール・アラルキル樹脂のエポキシ化物の配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量に対して 20 重量%以上とすることが好ましく、30 重量%以上がより好ましく、50 重量%以上がさらに好ましい。

【0036】

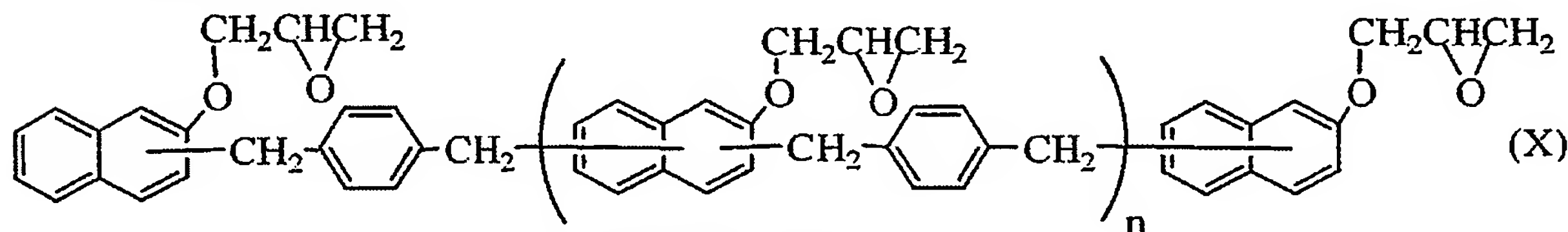
【化9】



(ここで、 $n$  は 0 又は 1 ~ 10 の整数を示す。)

【0037】

【化10】



(ここで、 $n$  は 0 又は 1 ~ 10 の整数を示す。)

【0038】

これらのビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、チオジフェノール型エポキシ樹脂、フェノール・アラルキル樹脂のエポキシ化物及びナフトール・アラルキル樹脂のエポキシ化物は、いずれか1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよいが、2種以上を組み合わせ用いる場合の配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量に対して合わせて20重量%以上とすることが好ましく、30重量%以上がより好ましく、50重量%以上がさらに好ましい。

【0039】

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には硬化剤が含有される。用いられる硬化剤は、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので特に制限はないが、たとえば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、チオジフェノール、フェニルフェノール、アミノフェノール等のフェノール類及び／又は $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック型フェノール樹脂、フェノール類及び／又はナフトール類とジメトキシパラキシレンやビス(メトキシメチル)ビフェニルから合成されるフェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂、パラキシリレン及び／又はメタキシリレン変性フェノール樹脂、置換又は非置換のメラミン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、シクロペンタジエン変性フェノール樹脂、多環芳香環変性フェノール樹脂などが挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ併用してもよい。

なかでも、難燃性の観点からは、フェノール・アラルキル樹脂及びナフトール・アラルキル樹脂の1種又は2種以上を含有していることが好ましい。

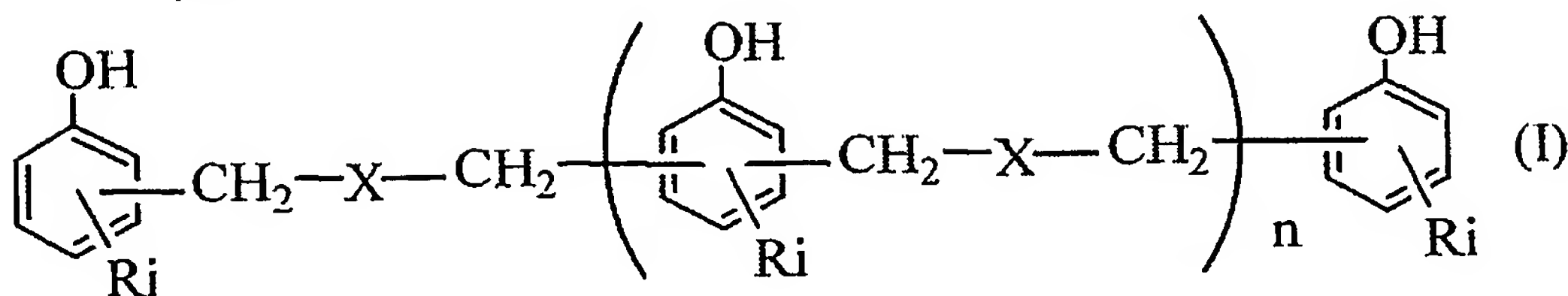


## 【0040】

フェノール・アラルキル樹脂としては、たとえば下記一般式 (I) で示される樹脂が挙げられる。

## 【0041】

## 【化11】



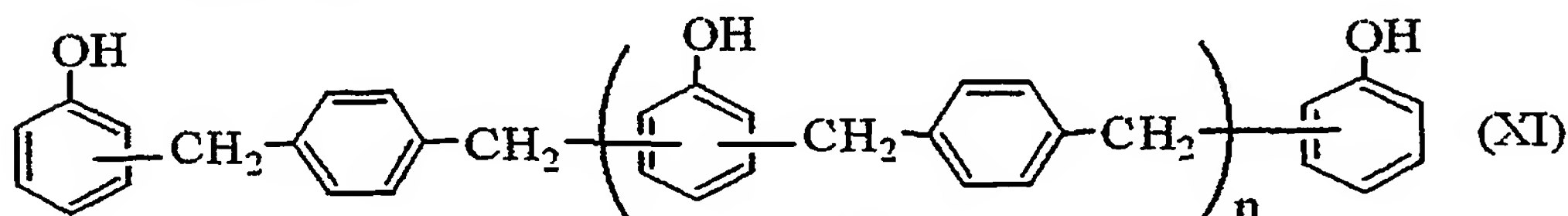
(ここで、Rは水素原子、炭素数1～12の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、すべてが同一でも異なってもよい。iは0又は1～3の整数を示し、Xは芳香環を含む基を示し、nは0又は1～10の整数を示す。)

## 【0042】

上記一般式 (I) 中のRとしては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環状アルキル基、ベンジル基、フェネチル基等のアリール基置換アルキル基、メトキシ基置換アルキル基、エトキシ基置換アルキル基、ブトキシ基置換アルキル基等のアルコキシ基置換アルキル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基置換アルキル基、水酸基置換アルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等の無置換アリール基、トリル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、t-ブチルフェニル基、ジメチルナフチル基等のアルキル基置換アリール基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、t-ブトキシフェニル基、メトキシナフチル基等のアルコキシ基置換アリール基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基置換アリール基、水酸基置換アリール基などが挙げられ、なかでも水素原子又はメチル基が好ましい。また、Xは芳香環を含む基を示し、たとえばフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基、トリレン基、キシリレン基等のアルキル基置換アリーレン基、アルコキシ基置換アリーレン基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、アラルキル基置換アリーレン基などが挙げられる。なかでも、難燃性、流動性と硬化性の両立の観点からは置換又は非置換のフェニレン基が好ましく、例えば下記一般式 (XI) で示されるフェノール・アラルキル樹脂が挙げられ、難燃性と耐リフロー性の両立の観点からは置換又は非置換のビフェニレン基が好ましく、例えば下記一般式 (XII) で示されるフェノール・アラルキル樹脂が挙げられる。nは0又は1～10の整数を示し、平均で6以下がより好ましい。

## 【0043】

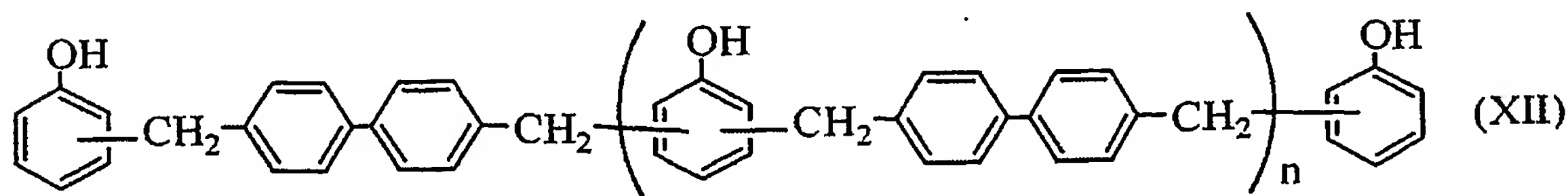
## 【化12】



(ここで、nは0又は1～10の整数を示す。)

## 【0044】

## 【化13】



(ここで、 $n$ は0又は1～10の整数を示す。)

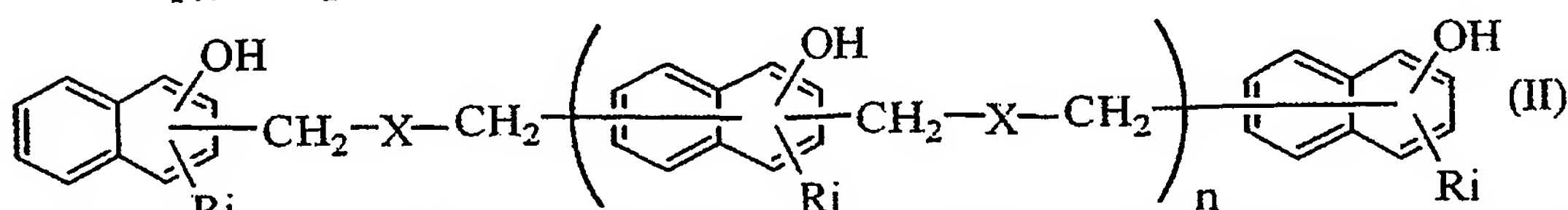
上記一般式 (X I) で示されるフェノール・アラルキル樹脂としては、市販品として三井化学株式会社製商品名 X L C が挙げられ、一般式 (X I I) で示されるフェノール・アラルキル樹脂としては、市販品として明和化成株式会社製商品名 M E H - 7 8 5 1 が挙げられる。上記フェノール・アラルキル樹脂の配合量は、その性能を発揮するために硬化剤全量に対して20重量%以上とすることが好ましく、30重量%以上がより好ましく、50重量%以上がさらに好ましい。

【0045】

ナフトール・アラルキル樹脂としては、たとえば下記一般式 (I I) で示される樹脂が挙げられる。

【0046】

【化14】



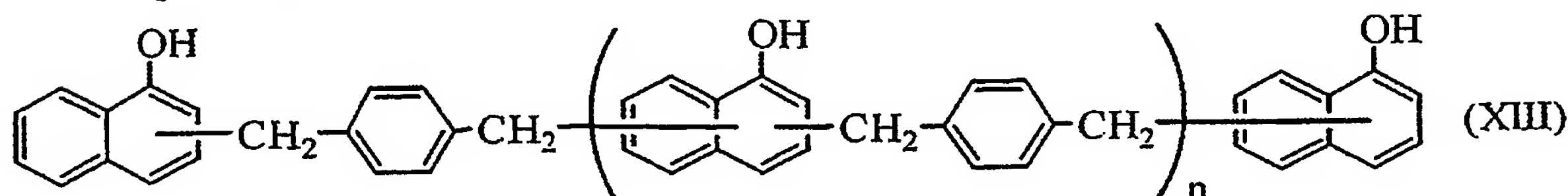
(ここで、 $R$ は水素原子、炭素数1～12の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、すべてが同一でも異なってもよい。 $i$ は0又は1～3の整数を示し、 $X$ は芳香環を含む二価の有機基を示し、 $n$ は0又は1～10の整数を示す。)

【0047】

上記一般式 (I I) 中の  $R$  としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等の鎖状アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環状アルキル基、ベンジル基、フェネチル基等のアリール基置換アルキル基、メトキシ基置換アルキル基、エトキシ基置換アルキル基、ブトキシ基置換アルキル基等のアルコキシ基置換アルキル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基置換アルキル基、水酸基置換アルキル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等の無置換アリール基、トリル基、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、 $t$ -ブチルフェニル基、ジメチルナフチル基等のアルキル基置換アリール基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、 $t$ -ブトキシフェニル基、メトキシナフチル基等のアルコキシ基置換アリール基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のアミノ基置換アリール基、水酸基置換アリール基などが挙げられ、なかでも水素原子又はメチル基が好ましい。また、 $X$ は芳香環を含む二価の有機基を示し、たとえばフェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基、トリレン基、キシリレン基等のアルキル基置換アリーレン基、アルコキシ基置換アリーレン基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、アラルキル基置換アリーレン基などが挙げられ、なかでも、保存安定性と難燃性の観点からは置換又は非置換のフェニレン基及びビフェニレン基が好ましく、フェニレン基がより好ましく、たとえば下記一般式 (X I I I) 及び (X I V) で示されるナフトール・アラルキル樹脂が挙げられる。 $n$ は0又は1～10の整数を示し、平均で6以下がより好ましい。

【0048】

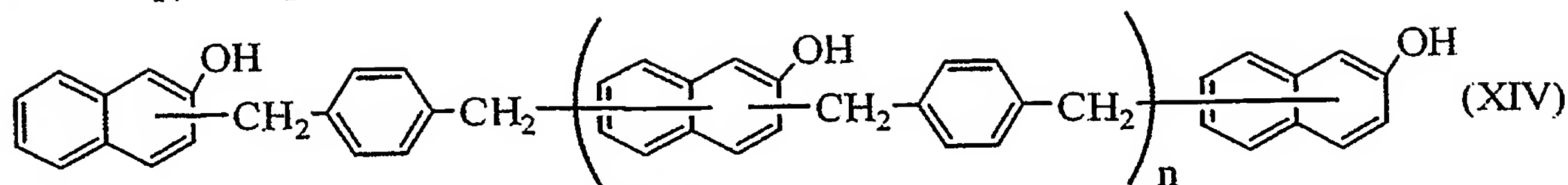
【化15】



(ここで、 $n$ は0又は1～10の整数を示す。)

【0049】

## 【化16】



(ここで、 $n$ は0又は1～10の整数を示す。)

## 【0050】

上記一般式 (X I I I) で示されるナフトール・アラルキル樹脂としては、市販品として新日鐵化学株式会社製商品名 S N - 4 7 5 が挙げられ、上記一般式 (X I V) で示されるナフトール・アラルキル樹脂としては、市販品として新日鐵化学株式会社製商品名 S N - 1 7 0 が挙げられる。上記ナフトール・アラルキル樹脂の配合量は、その性能を発揮するために硬化剤全量に対して20重量%以上とすることが好ましく、30重量%以上がより好ましく、50重量%以上がさらに好ましい。

## 【0051】

上記一般式 (I) で示されるフェノール・アラルキル樹脂、一般式 (I I) で示されるナフトール・アラルキル樹脂は、難燃性の観点からその一部または全部がアセナフチレンと予備混合されていることが好ましい。アセナフチレンはアセナフテンを脱水素して得ることができるが、市販品を用いてもよい。また、アセナフチレンの代わりにアセナフチレンの重合物又はアセナフチレンと他の芳香族オレフィンとの重合物として用いることもできる。アセナフチレンの重合物又はアセナフチレンと他の芳香族オレフィンとの重合物を得る方法としては、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合等が挙げられる。また、重合に際しては従来公知の触媒を用いることができるが、触媒を使用せずに熱だけで行うこともできる。この際、重合温度は80～160℃が好ましく、90～150℃がより好ましい。得られるアセナフチレンの重合物又はアセナフチレンと他の芳香族オレフィンとの重合物の軟化点は、60～150℃が好ましく、70～130℃がより好ましい。60℃より低いと成形時の染み出しにより成形性が低下する傾向にあり、150℃より高いと樹脂との相溶性が低下する傾向にある。アセナフチレンと共重合させる他の芳香族オレフィンとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、インデン、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニル又はそれらのアルキル置換体等が挙げられる。また、上記した芳香族オレフィン以外に本発明の効果に支障の無い範囲で脂肪族オレフィンを併用することもできる。脂肪族オレフィンとしては、(メタ)アクリル酸及びそれらのエステル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、フマル酸及びそれらのエステル等が挙げられる。これら脂肪族オレフィンの使用量は重合モノマー全量に対して20重量%以下が好ましく、9重量%以下がより好ましい。

## 【0052】

硬化剤の一部又は全部とアセナフチレンとの予備混合の方法としては、硬化剤及びアセナフチレンをそれぞれ微細に粉碎し固体状態のままミキサー等で混合する方法、両成分を溶解する溶媒に均一に溶解させた後、溶媒を除去する方法、硬化剤及び／又はアセナフチレンの軟化点以上の温度で両者を熔融混合する方法等を行うことができるが、均一な混合物が得られて不純物の混入が少ない熔融混合法が好ましい。前記の方法により予備混合物(アセナフチレン変性硬化剤)が、製造される。熔融混合は、硬化剤及び／又はアセナフチレンの軟化点以上の温度であれば制限はないが、100～250℃が好ましく、120～200℃がより好ましい。また、熔融混合は両者が均一に混合すれば混合時間に制限はないが、1～20時間が好ましく、2～15時間がより好ましい。硬化剤とアセナフチレンを予備混合する場合、混合中にアセナフチレンが重合もしくは硬化剤と反応しても構わない。

## 【0053】

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料中には、難燃性向上の観点から前述の予備混合物(アセナフチレン変性硬化剤)が硬化剤中に50重量%以上含まれることが好ましい。アセナフチレン変性硬化剤中に含まれるアセナフチレン及び／又はアセナフチレンを含む芳



香族オレフィンの重合物の量は5～40重量%が好ましく、8～25重量%がより好ましい。5重量%より少ないと難燃性の向上効果が得られない傾向があり、40重量%より多いと成形性が低下する傾向がある。本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料中に含まれるアセナフチレン構造の含有率は、難燃性と成形性の観点からは0.1～5重量%が好ましく、0.3～3重量%がより好ましい。0.1重量%より少ないと難燃性に劣る傾向にあり、5重量%より多いと成形性が低下する傾向にある。

#### 【0054】

エポキシ樹脂と硬化剤との当量比、すなわち、エポキシ樹脂中のエポキシ基数に対する硬化剤中の水酸基数の比（硬化剤中の水酸基数／エポキシ樹脂中のエポキシ基数）は、特に制限はないが、それぞれの未反応分を少なく抑えるために0.5～2の範囲に設定されることが好ましく、0.6～1.3がより好ましい。成形性に優れる封止用エポキシ樹脂成形材料を得るためには0.8～1.2の範囲に設定されることがさらに好ましい。

#### 【0055】

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には硬化促進剤が含有される。用いられる硬化促進剤は、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているものであれば特に制限されるものではないが、例えば、1, 8 - ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン - 7、1, 5 - ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノネン - 5、5, 6 - ジブチルアミノ - 1, 8 - ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン - 7等のシクロアミジン化合物、その誘導体、及びこれらに無水マレイン酸、1, 4 - ベンゾキノン、2, 5 - トルキノン、1, 4 - ナフトキノン、2, 3 - ジメチルベンゾキノン、2, 6 - ジメチルベンゾキノン、2, 3 - ジメトキシ - 5 - メチル - 1, 4 - ベンゾキノン、2, 3 - ジメトキシ - 1, 4 - ベンゾキノン、フェニル - 1, 4 - ベンゾキノン等のキノン化合物、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂などの $\pi$ 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有する化合物、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の3級アミン類及びこれらの誘導体、2 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾール、2 - ヘプタデシルイミダゾール等のイミダゾール類及びこれらの誘導体、トリブチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン等のジアルキルアリールホスフィン、メチルジフェニルホスフィン等のアルキルジアリールホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス（4 - メチルフェニル）ホスフィン等のトリス（アルキルフェニル）ホスフィン、トリス（アルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（アルキル・アルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルキルフェニル）ホスフィン、トリス（ジアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（トリアルコキシフェニル）ホスフィン、トリス（テトラアルコキシフェニル）ホスフィン、ジフェニルホスフィン、ジフェニル（p - トリル）ホスフィンなどの有機ホスフィン類、その誘導体及びこれらにキノン化合物、無水マレイン酸、ジアゾフェニルメタン、フェノール樹脂等の $\pi$ 結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有するリン化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾールテトラフェニルボレート、N - メチルモリホリンテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩及びこれらの誘導体、有機ホスフィン類と有機ボロン類との錯体などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも流動性と硬化性の観点から第三ホスフィン化合物とキノン化合物との付加反応物が好ましく、トリフェニルホスフィンと1, 4 - ベンゾキノンとの付加反応物及びトリブチルホスフィンと1, 4 - ベンゾキノンとの付加反応物がさらに好ましい。

#### 【0056】

硬化促進剤の配合量は硬化促進効果が達成される量であれば特に制限はないが、エポキシ樹脂及び硬化剤の総量に対して0.2～10重量%が好ましい。0.2重量%未満では硬化性が不十分となる傾向があり、10重量%を超えると流動性が低下する傾向がある。

#### 【0057】



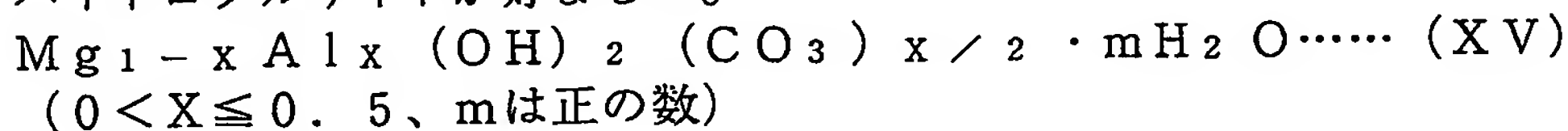
本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には無機充てん剤が含有している。用いられる無機充てん剤は、吸湿性、線膨張係数低減、熱伝導性向上及び強度向上のために成形材料に配合されるものであり、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているものであれば特に制限されるものではないが、例えば、熔融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミ、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、ジルコン、フォステライト、ステアタイト、スピネル、ムライト、チタニア等の粉体、又はこれらを球形化したビーズ、ガラス繊維などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、線膨張係数低減の観点からは熔融シリカが、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましく、充てん剤形状は成形時の流動性及び金型摩耗性の点から球形が好ましい。

#### 【0058】

無機充てん剤の配合量は、難燃性、成形性、吸湿性、線膨張係数低減及び強度向上の観点から、封止用エポキシ樹脂成形材料に対して70～95重量%が好ましく、吸湿性、線膨張係数低減の観点から85～95重量%がより好ましい。70重量%未満では、難燃性及び耐リフロー性が低下する傾向があり、95重量%を超えると流動性が不足する傾向がある。

#### 【0059】

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、IC等の半導体素子の耐湿性及び高温放置特性を向上させる観点から、必要に応じてイオントラップ剤をさらに配合することが好ましい。イオントラップ剤としては特に制限はなく、従来公知のものを用いることができるが、たとえば、ハイドロタルサイト類や、マグネシウム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ビスマスから選ばれる元素の含水酸化物等が挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。なかでも、下記組成式(XV)で示されるハイドロタルサイトが好ましい。



#### 【0060】

イオントラップ剤の配合量は、ハロゲンイオンなどの陰イオンを捕捉できる十分量であれば特に制限はないが、流動性及び曲げ強度の観点からエポキシ樹脂に対して0.1～30重量%が好ましく、0.5～10重量%がより好ましく、1～5重量%がさらに好ましい。

#### 【0061】

また、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、樹脂成分と無機充てん剤との接着性を高めるために、必要に応じて、エポキシシラン、メルカプトシラン、アミノシラン、アルキルシラン、ウレイドシラン、ビニルシラン等の各種シラン系化合物、チタン系化合物、アルミニウムキレート類、アルミニウム/ジルコニウム系化合物等の公知のカップリング剤を添加することが好ましい。これらを例示すると、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -[ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)]アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルジメトキシメチルシラン、N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、N-(ジメトキシメチルシリルイソプロピル)エチレンジアミン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメ

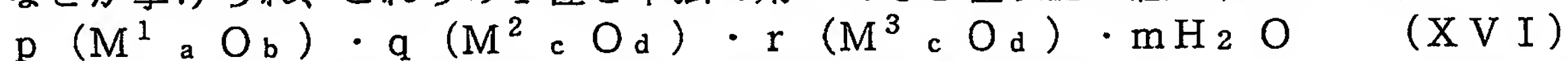
トキシシラン、ヘキサメチルジシラン、ビニルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（N-アミノエチル-アミノエチル）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート等のチタネート系カップリング剤などが挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0062】

上記カップリング剤の配合量は、無機充てん剤に対して0.05～5重量%であることが好ましく、0.1～2.5重量%がより好ましい。0.05重量%未満では各種パッケージ構成部材との接着性が低下する傾向があり、5重量%を超えるとボイド等の成形不良が発生し易い傾向がある。

#### 【0063】

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には必要に応じて難燃剤を配合することが好ましい。難燃剤としては、従来公知の臭素化エポキシ樹脂や三酸化アンチモンを用いることができるが、従来公知のノンハロゲン、ノンアンチモンの難燃剤を用いることが好ましい。たとえば、赤リン、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂等で被覆された赤リン、リン酸エステル、酸化トリフェニルホスフィン等のリン化合物、メラミン、メラミン誘導体、メラミン変性フェノール樹脂、トリアジン環を有する化合物、シアヌル酸誘導体、イソシアヌル酸誘導体等の窒素含有化合物、シクロホスファゼン等のリン及び窒素含有化合物、ジシクロペンタジエニル鉄等の金属錯体化合物、酸化亜鉛、錫酸亜鉛、硼酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛等の亜鉛化合物、酸化鉄、酸化モリブデン等の金属酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、下記組成式（XVI）で示される複合金属水酸化物などが挙げられ、これらの1種を単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。



（ここで、 $M^1$ 、 $M^2$  及び  $M^3$  は互いに異なる金属元素を示し、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $p$ 、 $q$  及び  $m$  は正の数、 $r$  は0又は正の数を示す。）

#### 【0064】

上記組成式（XVI）中の  $M^1$ 、 $M^2$  及び  $M^3$  は互いに異なる金属元素であれば特に制限はないが、難燃性の観点からは、 $M^1$  が第3周期の金属元素、IIA族のアルカリ土類金属元素、IVB族、IIB族、VIII族、IB族、IIIA族及びIVA族に属する金属元素から選ばれ、 $M^2$  がIIIB～IIB族の遷移金属元素から選ばれることが好ましく、 $M^1$  がマグネシウム、カルシウム、アルミニウム、スズ、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛から選ばれ、 $M^2$  が鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛から選ばれることがより好ましい。流動性の観点からは、 $M^1$  がマグネシウム、 $M^2$  が亜鉛又はニッケルで、 $r=0$  のものが好ましい。 $p$ 、 $q$  及び  $r$  のモル比は特に制限はないが、 $r=0$  で、 $p/q$  が  $1/99 \sim 1/1$  であることが好ましい。なお、金属元素の分類は、典型元素をA亜族、遷移元素をB亜族とする長周期型の周期率表（出典：共立出版株式会社発行「化学大辞典4」1987年2月15日縮刷版第30刷）に基づいて行った。上記した難燃剤は1種を単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0065】

さらに、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、その他の添加剤として、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、エステル系ワックス、アミド系ワックス、ポリオレフィン系ワックス、ポリエチレン、酸化ポリエチレン等の離型剤、シリコンオイル、シリコンレジ

ン、液状ゴム、ゴム粉末、熱可塑性樹脂等の応力緩和剤などを必要に応じて配合することが好ましい。

#### 【0066】

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料は、各種原材料を均一に分散混合できるのであればいかなる手法を用いても調製できるが、一般的な手法として、所定の配合量の原材料をミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロール、押出機等によって熔融混練した後、冷却、粉碎する方法を挙げることができる。成形条件に合うような寸法及び重量でタブレット化すると使いやすい。

#### 【0067】

本発明で得られる封止用エポキシ樹脂成形材料により封止した素子を備えた電子部品装置としては、リードフレーム、配線済みのテープキャリア、配線板、ガラス、シリコンウエハ等の支持部材に、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子、コンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子等の素子を搭載し、必要な部分を本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止した、電子部品装置などが挙げられる。このような電子部品装置としては、たとえば、リードフレーム上に半導体素子を固定し、ボンディングパッド等の素子の端子部とリード部をワイヤボンディングやバンプで接続した後、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料を用いてトランスファ成形等により封止してなる、DIP (Dual Inline Package)、PLCC (Plastic Leaded Chip Carrier)、QFP (Quad Flat Package)、SOP (Small Outline Package)、SOJ (Small Outline J-lead package)、TSOP (Thin Small Outline Package)、TQFP (Thin Quad Flat Package)等の一般的な樹脂封止型IC、テープキャリアにバンプで接続した半導体チップを、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止したTCP (Tape Carrier Package)、配線板やガラス上に形成した配線に、ワイヤボンディング、フリップチップボンディング、はんだ等で接続した半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子及び／又はコンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子を、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止したCOB (Chip On Board) モジュール、ハイブリッドIC、マルチチップモジュール、マザーボード接続用の端子を形成したインターポーザ基板に半導体チップを搭載し、バンプまたはワイヤボンディングにより半導体チップとインターポーザ基板に形成された配線を接続した後、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で半導体チップ搭載側を封止したBGA (Ball Grid Array)、CSP (Chip Size Package)、MCP (Multi Chip Package)などの片面封止パッケージが挙げられる。なかでも本発明で得られる封止用エポキシ樹脂成形材料はショート不良の原因となる導電性物質を含まないためインナーリード間、パッド間及びワイヤー間距離が狭いファインピッチな半導体装置等の電子部品装置に好適である。

#### 【0068】

本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて素子を封止する方法としては、低圧トランスファ成形法が最も一般的であるが、インジェクション成形法、圧縮成形法等を用いてもよい。

#### 【実施例】

#### 【0069】

次に実施例により本発明を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0070】

(実施例1～17、比較例1～9)

以下の成分をそれぞれ表1～表3に示す重量部で配合し、混練温度80℃、混練時間10分の条件でロール混練を行い、実施例1～17及び比較例1～9の封止用エポキシ樹脂成形材料を作製した。



## 【0071】

平均粒子径  $3\ \mu\text{m}$ 、炭素含有率 92.5%、電気比抵抗  $1.7 \times 10^7\ \Omega \cdot \text{cm}$  のメソフェーズ小球体（大阪ガスケミカル株式会社製商品名 MCM B グリーン品）、平均粒子径 70 nm、電気比抵抗  $4.1 \times 10^6\ \Omega \cdot \text{cm}$  の黒色酸化チタン（株式会社ジェムコ製商品名 チタンブラック）、平均粒子径 22 nm、炭素含有率 97.4%、電気比抵抗  $1.5 \times 10^{-1}\ \Omega \cdot \text{cm}$  のカーボンブラック（三菱化学株式会社製商品名 MA-100）を使用した。なお、炭素含有率は有機元素分析装置（Carlo erba 製 EA-1108）を用いて求めた。また、電気比抵抗は JIS K1469「アセチレンブラックの電気抵抗率測定法」に従って求めた。試料 3 g を中空の絶縁性円筒容器の中で断面積  $4.9\ \text{cm}^2$  の真ちゅう製電極の間にいれ、4.9 MPa で加圧した際の試料厚み（cm）を測定し、次いで電極を抵抗計（株式会社アドバンテスト製 TR8601）に接続後、DC100 V での抵抗値（ $\Omega$ ）を測定した。電気比抵抗（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）は断面積（ $4.9\ \text{cm}^2$ ）×抵抗値（ $\Omega$ ）／試料厚み（cm）から算出した。

## 【0072】

エポキシ樹脂として、エポキシ当量 187、融点  $109^\circ\text{C}$  のビフェニル型エポキシ樹脂（エポキシ樹脂 1、ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名 エピコート YX-4000）、エポキシ当量 188、融点  $75^\circ\text{C}$  のビスフェノール F 型エポキシ樹脂（エポキシ樹脂 2、新日鐵化学株式会社製商品名 YSLV-80XY）、エポキシ当量 241、軟化点  $95^\circ\text{C}$  のフェノール・アラルキル型エポキシ樹脂／4,4'-ビス（2,3-エポキシプロポキシ）ビフェニル混合物（混合重量比 8/2）（エポキシ樹脂 3、日本化薬株式会社製商品名 CER-3000L）、エポキシ当量 265、軟化点  $66^\circ\text{C}$  の  $\beta$ -ナフトール・アラルキル型エポキシ樹脂（エポキシ樹脂 4、新日鐵化学株式会社製商品名 ESN-175S）、エポキシ当量 242、融点  $110^\circ\text{C}$  の硫黄原子含有エポキシ樹脂（エポキシ樹脂 5、新日鐵化学株式会社製商品名 YSLV-120TE）、エポキシ当量 397、軟化点  $69^\circ\text{C}$ 、臭素含有量 49 重量% の臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エポキシ樹脂 6、東都化成株式会社製商品名 エポトート YDB-400）を使用した。

## 【0073】

硬化剤として水酸基当量 176、軟化点  $70^\circ\text{C}$  のフェノール・アラルキル樹脂（硬化剤 1、三井化学株式会社製商品名 ミレックス XLC）、水酸基当量 209、軟化点  $81^\circ\text{C}$  のアセナフチレン含有  $\beta$ -ナフトール・アラルキル樹脂（硬化剤 2、新日鐵化学株式会社製商品名 SN-170-AR10）、水酸基当量 200、軟化点  $80^\circ\text{C}$  のフェノール・アラルキル樹脂（硬化剤 3、明和化成株式会社製商品名 MEH-7851）、水酸基当量 103、軟化点  $86^\circ\text{C}$  のフェノール樹脂（硬化剤 4、明和化成株式会社製商品名 MEH-7500）、水酸基当量 156、軟化点  $83^\circ\text{C}$  のフェノール樹脂（硬化剤 5、住金エアー・ウォーター・ケミカル株式会社製商品名 HE-510）を使用した。

## 【0074】

硬化促進剤としてトリフェニルホスフィンと 1,4-ベンゾキノンとの付加反応物（硬化促進剤 1）、トリブチルホスフィンと 1,4-ベンゾキノンとの付加反応物（硬化促進剤 2）を使用した。

## 【0075】

無機充填剤として平均粒径  $17.5\ \mu\text{m}$ 、比表面積  $3.8\ \text{m}^2/\text{g}$  の球状溶融シリカ、カップリング剤として  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー株式会社製商品名 A-187）を使用した。その他の添加剤としてカルナバワックス（クラリアント社製）を使用した。

## 【0076】



【表 1】

(単位:重量部)

項 目	実 施 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
メソフェーズ小球体 黒色酸化チタン	1.8	5.0	4.5 3.0	18	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
エポキシ樹脂 1 エポキシ樹脂 2 エポキシ樹脂 3	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬化剤 1 硬化剤 2 硬化剤 3 硬化剤 4 硬化剤 5	94	94	94	94	106	43 33	83	73	87
硬化促進剤 1 硬化促進剤 2	3.0	3.0	3.0	3.0	7.0	4.5	5.0	2.5	3.0
カルナバワックス カップリング剤	1.0 10	1.0 10	1.0 10	1.0 10	1.0 10	1.0 10	1.0 10	1.0 10	1.0 10
溶融シリカ	1798	1826	1847	1937	2106	1799	1873	1441	1547

【0077】

【表 2】

(単位:重量部)

項 目	実 施 例							
	10	11	12	13	14	15	16	17
メソフェーズ小球体 黒色酸化チタン	5.0	5.0	5.0	5.0	3.0	10	6.0 3.0	5.0
エポキシ樹脂 1 エポキシ樹脂 2 エポキシ樹脂 3 エポキシ樹脂 4 エポキシ樹脂 5 エポキシ樹脂 6	100	100	100	85 15	100	100	100	60 40
硬化剤 1 硬化剤 2 硬化剤 3	66	79	73	87	94	94	106	43 49
硬化促進剤 1 硬化促進剤 2	2.8	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	7.0	3.0
カルナバワックス 三酸化アンチモン カップリング剤	1.0 10	1.0 10	1.0 10	1.0 10	1.0 10	1.0 10	1.0 10	1.0 10
溶融シリカ	1393	1488	1442	1584	1808	1868	2143	1583

【0078】

【表 3】

(単位:重量部)

項 目	比 較 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
黒色酸化チタン カーボンブラック	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	5.0	3.5
エポキシ樹脂 1	100	100	100	100	100	100	100	100	60
エポキシ樹脂 2									
エポキシ樹脂 3									
エポキシ樹脂 4									
硬化剤 1	94	106	43	73	87	66	79	94	43
硬化剤 2									
硬化剤 3									
硬化剤 4									
硬化促進剤 1	3.0	7.0	4.5	2.5	3.0	2.8	3.0	3.0	3.0
硬化促進剤 2									
カルナバワックス	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
カップリング剤	10	10	10	10	10	10	10	10	10
溶融シリカ	1813	2092	1785	1429	1536	1382	1477	1826	1572

## 【0079】

作製した実施例及び比較例の封止用エポキシ樹脂成形材料を、次の各試験により評価した。結果を表4～表6に示す。なお、封止用エポキシ樹脂成形材料の成形は、トランスファ成形機により、金型温度180℃、成形圧力6.9MPa、硬化時間90秒の条件で行った。また、後硬化は180℃で5時間行った。

## (1) 流動性

EMMI-1-66に準じたスパイラルフロー測定用金型を用いて、封止用エポキシ樹脂成形材料を上記条件で成形し、流動距離(cm)を求めた。

## (2) 熱時硬度

封止用エポキシ樹脂成形材料を上記条件で直径50mm×厚さ3mmの円板に成形し、成形後直ちにショアD型硬度計を用いて測定した。

## (3) 保存安定性

封止用エポキシ樹脂成形材料を25℃/50%RHの条件で48時間放置後、上記(1)と同様にしてスパイラルフローを測定し、放置前後の流動距離の保持率から求めた。

## (4) 難燃性

厚さ0.16mmの試験片を成形する金型を用いて、封止用エポキシ樹脂成形材料を上記条件で成形して後硬化を行い、UL-94試験法に従って燃焼試験を行い、試験片5本の残炎時間の合計を総残炎時間として評価した。

## (5) 耐リフロー性

銅リードフレーム上に8mm×10mm×0.4mmのシリコンチップを搭載した外形寸法20mm×14mm×2mmの80ピンフラットパッケージを、封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて上記条件で作製し、85℃、85%RH、168h加湿後、245℃、10秒の条件でリフロー処理を行い、クラックの有無を観察し、試験パッケージ数(10)に対するクラック発生パッケージ数で評価した。

## (6) 着色性

封止用エポキシ樹脂成形材料を上記条件で直径50mm×厚さ3mmの円板に成形し、分光式色彩計SE-2000(日本電色工業株式会社製)を用いて、C光源、視野角2度、反射方式でL\*a\*b\*を求め黒色度の指標とした。

## (7) 電気特性

銅リードフレーム上に8mm×8mm×0.4mmのシリコンチップを搭載した外形寸法20mm×20mm×1.4mmの176ピンフラットパッケージを、封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて上記条件で作製し、試験パッケージ数(1000)に対するショート不良が発生したパッケージ数で評価した。

【0080】

【表4】

項 目	実 施 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
流動性 (cm)	120	121	121	118	116	135	130	122	117
熱時硬度	82	82	83	80	84	85	84	83	81
保存安定性(%)	91	91	90	91	90	93	93	93	95
総残炎時間 (s)	40	38	36	39	28	33	37	40	30
耐リフロー性	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	1/10	1/10	1/10	0/10
L*a*b*	14.7	13.2	12.5	12.1	13.4	13.1	13.2	13.4	13.0
電気特性	0/1000	0/1000	0/1000	0/1000	0/1000	0/1000	0/1000	0/1000	0/1000

【0081】

【表5】

項 目	実 施 例							
	10	11	12	13	14	15	16	17
流動性 (cm)	128	122	117	130	120	120	116	122
熱時硬度	84	82	82	82	82	82	84	82
保存安定性(%)	99	100	90	90	91	90	90	92
総残炎時間 (s)	43	30	21	11	38	36	26	34
耐リフロー性	0/10	0/10	2/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
L*a*b*	12.8	12.7	13.9	13.9	14.0	12.9	13.0	13.3
電気特性	0/1000	0/1000	0/1000	0/1000	0/1000	0/1000	0/1000	0/1000

【0082】

【表6】

項 目	比 較 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
流動性 (cm)	120	114	131	120	116	128	122	120	120
熱時硬度	82	84	85	83	81	84	82	82	81
保存安定性(%)	90	90	93	93	95	98	100	91	92
総残炎時間 (s)	38	28	33	40	37	43	34	40	34
耐リフロー性	0/10	0/10	2/10	1/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
L*a*b*	14.7	13.5	13.5	14.0	14.0	13.4	13.4	17.2	13.9
電気特性	3/1000	5/1000	4/1000	2/1000	2/1000	1/1000	1/1000	0/1000	2/1000

【0083】

本発明におけるピッチを含有していない比較例1～9は、いずれも電気特性に劣っている。これに対して実施例1～17は電気特性に優れ、同樹脂組成の比較例と比べて流動性、熱時硬度等の成形性、保存安定性、難燃性、耐リフロー性、着色性の点で同等以上の性能を有する。特に黒色酸化チタンを併用し、メソフェーズ小球体と黒色酸化チタンとの合計量がエポキシ樹脂に対して2～15重量%で含有した実施例3及び実施例16は成形性と着色性のバランスに優れる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 流動性や硬化性等の成形性及び着色性が良好で、パッド間やワイヤー間距離が狭いパッケージに用いた場合でも導電性物質によるショート不良が発生しない封止用エポキシ樹脂成形材料、及びこれにより封止した素子を備えた電子部品装置を提供すること。

【解決手段】 ピッチを含有する封止用エポキシ樹脂成形材料。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 4 - 2 6 0 9 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 4 5 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 7 月 2 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

氏 名

日立化成工業株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018144

International filing date: 06 December 2004 (06.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-260963  
Filing date: 08 September 2004 (08.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**